

А. А. Бойцова¹, Н. К. Кондрашева¹, Н. А. Чарыков^{2,3}

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НОНАДЕКАН—ДЕКАЛИН И ГЕНЭЙКОЗАН—ДЕКАЛИН*

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Российская Федерация, 199106, Санкт-Петербург, 21-ая линия В.О., 2

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Российская Федерация, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), Российская Федерация, 197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

Получены значения состава эвтектики бинарных систем нонадекан—декалин и генэйкозан—декалин и приведены их фазовые диаграммы, определённые не только экспериментальным методом, но и расчётами по моделям субрегулярных растворов и строго регулярных растворов и по уравнению Шрёдера—Ле-Шателье. Для описания термодинамического поведения бинарных систем была разработана полумпирическая модель VD-AS (Virial Decomposition Asymmetric Model), основанная на вириальном разложении избыточной молярной энергии Гиббса раствора по молярным долям компонентов. Приведены значения коэффициентов, определённых по уравнению Шрёдера—Ле-Шателье, по моделям RSM и EFLCP. На основании полученных данных диаграммы состояния «твёрдое тело — жидкость» выявлено, что теоретическое значение температуры плавления эвтектического состава имеет относительное отклонение от экспериментальных данных. Следует отметить, что правая ветвь ликвидуса, полученная экспериментальным методом, имеет значительное отклонение от линии ликвидуса, полученной расчётами по формуле Шрёдера—Ле-Шателье, но хорошо описывается уравнением, полученным по модели EFLCP. Приведена зависимость показателя преломления от содержания алкана в исследуемых системах. Библиогр. 16 назв. Ил. 3. Табл. 5.

Ключевые слова: *n*-нонадекан, декалин, генейкозан, фазовые состояния, эвтектика, равновесие твёрдое тело — жидкость.

А. А. Boytsova¹, N. K. Kondrasheva¹, N. A. Charykov^{2,3}

PHASE EQUILIBRIA OF BINARY SYSTEMS NONADECANE—DECALINE AND HENEICOSANE—DECALIN

¹ National Mineral Resources University, 2, 21st-line V. O., St. Petersburg, 199106, Russian Federation

² St. Petersburg Institute of Technology (Technical University), 26, Moskovsky pr., St. Petersburg, 190013, Russian Federation

³ St. Petersburg Electrotechnical University, 5, ul. Professora Popova, St. Petersburg, 197022, Russian Federation

On the basis of studies prepared by composition of the eutectic binary systems nonadecane—decaline and heneicosane—decaline and given their phase diagrams, some not only experimental method, but calculations based on EFLCP model, RSM model and equation Schroeder—Le Chatelier. For a description of the thermodynamic behavior of these binary systems was developed semi-empirical model VD-AS (Virial Decomposition Asymmetric Model), based on the virial expansion of excess molar Gibbs energy solution for the mole fractions of components. The values of coefficients defined by equation Schroeder—Le Chatelier, by model and RSM EFLCP for the systems studied. Based on the phase diagram of the “solid—liquid” data revealed that the

* Экспериментальная часть выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-17-00017), а математическая обработка полученных результатов произведена с помощью моделей, созданных при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-08-08438, 16-08-01206) и Программы Президиума РАН (проект № 15-I-2-060).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

theoretical value of the melting temperature of the eutectic composition has a relative deviation from the experimental data obtained from the equation Schroeder—Le Chatelier. Make sure to note that the right branch of the liquidus obtained experimental method has a significant deviation from the liquidus line, the resulting calculation formula Schroeder—Le Chatelier, but well described by the equation obtained by EFLCP model. Dependence of the refractive index on the content of the alkane in the systems was studied. Refs 16. Figs 3. Tables 5.

Keywords: *n*-nonadecane, decaline, heneicosane, phase states, eutectic, solid—liquid equilibrium.

Введение. Физико-химические свойства многокомпонентных систем (температуры застывания/плавления, энтальпии плавления, электропроводности и др.) зависят от состава компонент [1].

Фазовые превращения систем природных углеводородов в значительной степени определяют физические явления, присущие процессам разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа, а также их транспортировки и подготовки к переработке. Знание закономерностей фазовых превращений и умение их прогнозировать позволяют развивать методы повышения нефте- и конденсатоотдачи пластов, проектировать эффективные технологические схемы промысловой обработки, заводской переработки и транспортировки добываемого сырья [2]. Данные о фазовых равновесиях жидкость—пар и термодинамических свойствах растворов являются основой для расчётов технологических показателей и движущих сил, определяющих направление и скорость технологических процессов [3].

Ввиду повышения уровня добычи тяжёлых и парафинистых нефтей актуальным становится вопрос образования стабильной композиции при их смешении в результате совместной транспортировки и переработки.

Нормальные парафины являются нежелательными компонентами в составе средних дистиллятных и масляных фракций нефти, так как повышают температуру их застывания. Выпадение парафинов может начаться в любой точке технологической схемы, где происходит охлаждение нефти. Чем выше содержание в нефти тяжёлых компонентов (смолы, асфальтены, *n*-парафины), тем при более высокой температуре начинается выпадение асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО).

При установлении химического состава нефтей с использованием капиллярной хроматографии и хроматомасспектрометрии было выявлено значительное содержание насыщенных соединений в парафинистых нефтях (50%), а также нафтеновых и ароматических соединений в тяжёлых высоковязких нефтях (65%) [4]. Для определения влияния углеводородов, содержащихся в тяжёлой нефти, на углеводороды парафинистой нефти были выбраны и охарактеризованы фазовые равновесия модельных смесей нонадекана ($C_{19}H_{40}$) и декалина ($C_{10}H_{18}$), а также генэйкозана ($C_{21}H_{44}$) и декалина, что, возможно, позволит найти оптимальную концентрацию тяжёлой нефти в смеси с парафинистой при их совместной транспортировке, чтобы уменьшить количество выпадения асфальто-смоло-парафинистых отложений. Для диаграммы «твёрдое тело — жидкость» сравнивались экспериментальные данные с расчётными значениями, полученными по уравнению Шрёдера—Ле-Шателье, а также по моделям строго регулярных растворов (RSM).

Экспериментальная часть. Для описания термодинамического поведения указанных бинарных систем была использована полуэмпирическая модель VD-AS (Virial Decomposition Asymmetric Model), основанная на вириальном разложении избыточной молярной энергии Гиббса раствора по молярным долям компонентов. Такой приём и ранее весьма часто применялся для термодинамического описания как бинарных,

так и многокомпонентных систем различной физико-химической природы, например растворов электролитов [5–8], расплавов неэлектролитов (в частности, полупроводников) [9–11], твёрдых растворов эквивалентного замещения [12–15]. С использованием только одного члена в подобном разложении (соответствующего второму вириальному коэффициенту) в бинарной системе реализуется хорошо известная модель RSM: при допущении температурной зависимости единственного вириального коэффициента — модель квазирегулярных растворов (QRSM), при использовании третьих вириальных коэффициентов — модель субрегулярных растворов и модель (EFLCP), наконец, при дополнительном использовании в разложении вклада электростатических неспецифических взаимодействий согласно теории Дебая–Хюккеля — модель Питцера [5, 6] в различных модификациях.

Пусть 1, 2 — номер f компонентов бинарной системы. Тогда

$$\frac{G^{\text{ex}}}{RT} = (n_1 + n_2) \sum_{i=1} \sum_{j=1} X_1^i X_1^j \lambda_{ij} = \frac{\sum_{i=1} \sum_{j=1} n_1^i n_1^j \lambda_{ij}}{(n_1 + n_2)^{i+j-1}}, \quad (1)$$

где G^{ex} — полная молярная избыточная свободная энергия Гиббса расплава; $R = 8,31$ Дж/К; T — температура (К); n_i и X_i — число молей и молярная доля i -го компонента соответственно; λ_{ij} — ij -й вириальный коэффициент в разложении $G^{\text{ex}}/(RT)$ по числам молей компонентов, верхние пределы суммирования в общем случае не лимитированы и могут быть произвольными. Вообще говоря, λ_{ij} естественным образом отождествляется с приведённой (к RT) неспецифической энергией взаимодействия i частиц 1-го компонента и j частиц 2-го компонента.

Вычислим избыточные термодинамические функции компонентов — логарифмы коэффициентов активности при симметричной нормировке в шкале молярной доли — $\ln \gamma_i$:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\partial(G^{\text{ex}}/(RT))}{\partial n_1} = \sum_{i=1} \sum_{j=1} [i - (i + j - 1)X_1] X_1^{i-1} X_2^j \lambda_{ij}; \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\partial(G^{\text{ex}}/(RT))}{\partial n_2} = \sum_{i=1} \sum_{j=1} [j - (i + j - 1)X_1] X_1^i X_2^{j-1} \lambda_{ij}. \quad (3)$$

Тогда при описании системы RSM с использованием только одного бинарного параметра неидеальности после ряда переобозначений получаем:

$$\ln \gamma_1 = \alpha X_2^2, \quad \ln \gamma_2 = \alpha X_1^2, \quad (4)$$

и расчёт ветвей кристаллизации компонентов при реализации эвтектической диаграммы плавкости примет вид

$$\ln X_1 + \alpha X_2^2 = \frac{\Delta H_1^f}{R} \left(\frac{1}{T_1^f} - \frac{1}{T} \right), \quad \ln X_2 + \alpha X_1^2 = \frac{\Delta H_2^f}{R} \left(\frac{1}{T_2^f} - \frac{1}{T} \right), \quad (5)$$

где ΔH_i^f , T_i^f — молярная теплота и температура плавления i -го компонента.

В случае трёхчастичной модели EFLCP уравнения усложняются:

$$\ln \gamma_1 = \alpha X_2^2 + \beta X_2^2(1 - 2X_1), \quad \ln \gamma_2 = \alpha X_1^2 + 2\beta X_1^2 X_2, \quad (6)$$

и расчёт ветвей кристаллизации компонентов при реализации эвтектической диаграммы плавкости примет вид

$$\begin{aligned}\ln X_1 + \alpha X_2^2 + \beta X_2^2(1 - 2X_1) &= \frac{\Delta H_1^f}{R} \left(\frac{1}{T_1^f} - \frac{1}{T} \right), \\ \ln X_2 + \alpha X_2^1 + 2\beta X_1^2 X_2 &= \frac{\Delta H_2^f}{R} \left(\frac{1}{T_2^f} - \frac{1}{T} \right).\end{aligned}\quad (7)$$

Если же мы примем модель идеальности расплава, то получаем уравнение Шрёдера:

$$\ln X_1 = \frac{\Delta H_1^f}{R} \left(\frac{1}{T_1^f} - \frac{1}{T} \right), \quad \ln X_2 = \frac{\Delta H_2^f}{R} \left(\frac{1}{T_2^f} - \frac{1}{T} \right). \quad (8)$$

Для расчёта необходимых значений были использованы литературные данные по теплофизическим свойствам индивидуальных веществ (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ

№ п/п	Вещество	Показатель преломления	Температура кристаллизации		Энтальпия плавления, Дж/моль
			К	°С	
1	Нонадекан	1,441	305	32 [5]	42700 [5]
2	Генэйкозан	1,441	313	40 [5]	46600 [5]
3	Декалин	1,478	262	–11 [13]	2209 [13]

Для экспериментальных исследований температуры плавления бинарных систем использовались декалин (ч), наонадекан (ч), генэйкозан (ч). Методика эксперимента состояла в определении температуры плавления смесей с различной концентрацией *n*-алкана и декалина с последующим сравнением полученных экспериментальных и расчётных значений. Для определения изменения свойств системы в зависимости от концентрации компонентов применялся показатель преломления по рефрактометру УРЛ-1, позволяющий измерять показатель преломления от 1,2 до 1,7 n_D при температуре от 10 до 35°С. Погрешность прибора составляет не более $1 \cdot 10^{-4} n_D$.

В работе [16] для расчёта эвтектик и ликвидусов при одном неизвестном компоненте предложена следующая система уравнений:

$$\begin{cases} \ln X_1 = \frac{\Delta_m H_1(T_e - T_1)}{RT_e T_1}; \\ \ln X_2 = \frac{\Delta_m H_2(T_e - T_2)}{RT_e T_2}; \\ X_1 + X_2 = 1. \end{cases} \quad (9)$$

Для двухкомпонентного состава «нонадекан—декалин» система уравнений примет вид

$$\begin{cases} \ln X_1 = \frac{2209 \cdot (T_e - 262)}{8,314 \cdot T_e \cdot 262}; \\ \ln X_2 = \frac{42700 \cdot (T_e - 305)}{8,314 \cdot T_e T_2 \cdot 305}; \\ X_1 + X_2 = 1. \end{cases}$$

а для двухкомпонентного состава «генэйкозан—декалин»

$$\begin{cases} \ln X_1 = \frac{2209 \cdot (T_e - 262)}{8,314 \cdot T_e \cdot 262}; \\ \ln X_2 = \frac{46600 \cdot (T_e - 313)}{8,314 \cdot T_e T_2 \cdot 313}; \\ X_1 + X_2 = 1. \end{cases}$$

В результате решения системы уравнений по методу Шрёдера—Ле-Шателье были получены значения температуры и состава эвтектики исследуемых систем $C_{19}H_{40}$ — $C_{10}H_{18}$ и $C_{21}H_{44}$ — $C_{10}H_{18}$. В первой системе состав эвтектики — 5,8 мол. % нонадекана и 94,2 мол. % декалина, что соответствует 3,65 мас. % нонадекана и 96,35 мас. % декалина. Температура плавления эвтектического состава — 247,46 К (–25,54°С).

В системе $C_{21}H_{44}$ — $C_{10}H_{18}$ состав эвтектики — 2,9 мол. % (2 мас. %) генэйкозана и 97,1 мол. % (98 мас. %) декалина. Температура плавления эвтектического состава — 261,52 К (–11,48°С).

Фазовые реакции, отвечающие различным элементам диаграммы, приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Равновесия в системе нонадекан—декалин

Элемент диаграммы	Равновесие	Фазовая реакция
Линия $C_{10}H_{18}$ —е	моновариантное	$Ж \leftrightarrow C_{10}H_{18}$
Точка е (эвтектика)	нонвариантное	$Ж \leftrightarrow C_{10}H_{18} + C_{19}H_{40}$
Линия е— $C_{19}H_{40}$	моновариантное	$Ж \leftrightarrow C_{19}H_{40}$

Таблица 3

Равновесия в системе генэйкозан—декалин

Элемент диаграммы	Равновесие	Фазовая реакция
Линия $C_{10}H_{18}$ —е	моновариантное	$Ж \leftrightarrow C_{10}H_{18}$
Точка е (эвтектика)	нонвариантное	$Ж \leftrightarrow C_{10}H_{18} + C_{21}H_{44}$
Линия е— $C_{21}H_{44}$	моновариантное	$Ж \leftrightarrow C_{21}H_{44}$

На рис. 1, 2 приведены фазовые диаграммы бинарных систем нонадекан—декалин, генэйкозан—декалин, определённые экспериментальным методом и расчётами по моделям EFLCP и RSM и по уравнению Шрёдера—Ле-Шателье.

На рис. 3 показана зависимость показателя преломления от содержания алкана в исследуемых системах, которая может быть аппроксимирована уравнением линейной регрессии, что подтверждено коэффициентом корреляции $R = 0,987$. Ввиду идентичных значений показателей преломления нонадекана и генэйкозана данная зависимость имеет единый вид для обеих систем.

Обсуждение результатов. В табл. 4 приведены значения коэффициентов (α , β — коэффициенты, определяющие полученную зависимость, σ — коэффициент корреляции полученного уравнения с экспериментальной кривой), определённых по уравнению Шрёдера—Ле-Шателье, по моделям RSM и EFLCP для бинарных систем нонадекан—декалин, генэйкозан—декалин.

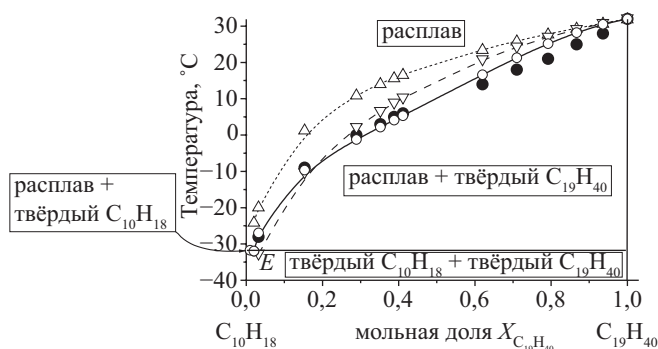


Рис. 1. Диаграмма плавокости бинарной системы $C_{10}H_{18}$ – $C_{19}H_{40}$:

чёрные кружки — эксперимент, белые кружки и сплошная линия — расчёт по модели EFLCP, треугольники основанием вверх и штрихпунктирная линия — расчёт по модели RSM, треугольники основанием вниз и пунктирная линия — расчёт по уравнению Шрёдера—Ле-Шателье

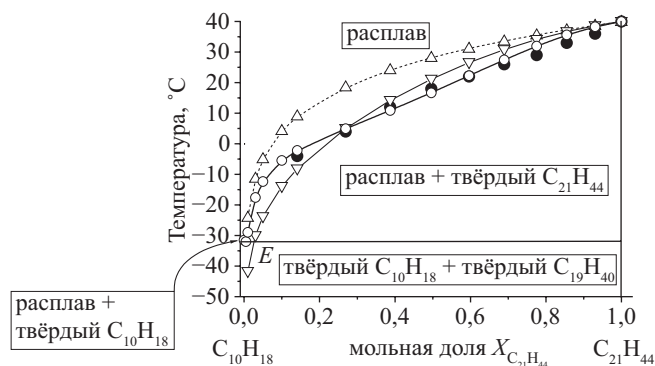


Рис. 2. Диаграмма плавокости бинарной системы $C_{10}H_{18}$ – $C_{21}H_{44}$:

чёрные кружки — эксперимент, белые кружки и сплошная линия — расчёт по модели EFLCP, треугольники основанием вверх и штрихпунктирная линия — расчёт по модели RSM, треугольники основанием вниз и пунктирная линия — расчёт по уравнению Шрёдера—Ле-Шателье

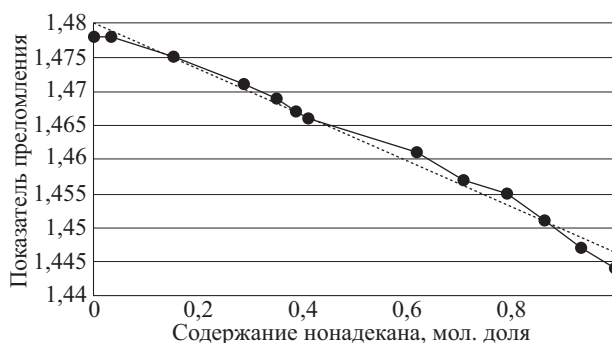


Рис. 3. Изменение показателя преломления двухкомпонентной системы алкан—декалин:

$y = -0,0335x + 1,4799$; $R^2 = 0,9868$; чёрные кружки — эксперимент, штрихпунктирная линия — расчёт по модели RSM

Таблица 4

**Коэффициенты уравнения Шрёдера—Ле-Шателье и моделей RSM и EFLCP
для бинарных систем нонадекан—декалин и генэйкозан—декалин**

Система	σ^2	α	$\sigma^2(R^2)$	α	β	$\sigma^2(R^2)$
	Уравнение Шрёдера—Ле-Шателье	RSM		EFLCP		
$C_{10}H_{18}-C_{19}H_{40}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$1,17 \pm 0,20$	$3,1 \cdot 10^{-9}$ (0,92)	$2,42 \pm 0,24$	$-1,92 \pm 0,33$	$-7,7 \cdot 10^{-10}$ (0,98)
$C_{10}H_{18}-C_{21}H_{44}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$1,76 \pm 0,23$	$1,8 \cdot 10^{-9}$ (0,94)	$2,93 \pm 0,24$	$-2,31 \pm 0,42$	$4,1 \cdot 10^{-10}$ (0,99)

На основании полученных данных диаграммы состояния «твёрдое тело — жидкость» выявлено, что теоретическое значение температуры плавления эвтектического состава имеет относительное отклонение от экспериментальных данных, полученных по уравнению Шрёдера—Ле-Шателье, равное 1%, а значение содержания нонадекана в сплаве эвтектического состава 81% (табл. 5). В случае бинарной системы генэйкозан—декалин точку эвтектики экспериментальным путём установить не удалось.

Таблица 5

Экспериментальные и расчётные значения двухкомпонентных систем

Показатель	Нонадекан—декалин			Генэйкозан—декалин
	Расчётные данные	Экспериментальные данные	Абсолютное отклонение ΔT , К	
Температура плавления эвтектического состава, К (°С)	247,5 (–25,54)	245,0 (–28)	1	265,5
Содержание <i>n</i> -алкана в сплаве эвтектического состава, мол. % (мас. %)	5,8 (3,65)	3,2 (2)	81	2,9 (2)

Следует отметить, что правая ветвь ликвидуса, полученная экспериментальным методом, имеет значительное отклонение от линии ликвидуса, полученной расчётами по формуле Шрёдера—Ле-Шателье, но хорошо описывается уравнением по модели EFLCP.

На основании сравнения экспериментальных и расчётных значений можно сделать вывод о невозможности точно определить зависимость температуры плавления от концентрации компонентов в смеси, а также наличие точки эвтектики с помощью уравнения Шрёдера—Ле-Шателье. В практическом смысле это означает, что температура плавления и застывания смеси тяжёлой и парафинистой нефти будет значительно ниже или выше температуры, определённой расчётным методом. Но анализируя изменение низкотемпературных свойств модельных смесей, следует отметить, что для улучшения транспортных характеристик необходимо избегать составов с содержанием от 2 до 20% *n*-алкана, поскольку в таких случаях наблюдается резкое ухудшение низкотемпературных свойств и усложнение перекачки углеводородов.

Литература

1. Люстрицкая Д. В., Гаркушин И. К. Исследования двухкомпонентных систем n -ундекан— n -эйкозан и n -ундекан— n -докозан // Изв. вузов. Химия и химич. технология. 2007. № 10. С. 123–125.
2. Баталин О. Ю., Брусиловский А. И., Захаров М. Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992. 272 с.
3. Сунцов Ю. К., Власов М. В. Изобары температур кипения и изотермы избыточных термодинамических функций растворов изобутанол—алкилкетоны // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, № 7. С. 1186–1190.
4. Бойцова А. А., Кондрашева Н. К., Васильев В. В. Импортозаменяющие технологии для получения малосернистого кокса // Math Designer. 2016. № 1. С. 13–17.
5. Pitzer K. S. Theoretical pre-exponential factors for twelve bimolecular reactions // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77, N 2. P. 268–277.
6. Pitzer K. S., Kim J. J. Thermodynamics of electrolytes. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes // J. Amer. Chem. Soc. 1974. Vol. 96, N 18. P. 5701–5707.
7. Филиппов В. К., Чарыков Н. А., Румянцев А. В. Расчёт фазовых равновесий раствор — твёрдое тело в трёхкомпонентных водно-солевых системах // Докл. АН. СССР. 1983. Т. 273, № 2. С. 393–396.
8. Чарыкова М. В., Чарыков Н. А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука, 2003.
9. Чарыков Н. А., Литвак А. М., Михайлова М. П., Моисеев К. Д., Яковлев Ю. П. Твёрдый раствор $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y-z}$: новый материал инфракрасной оптоэлектроники. I. Термодинамический анализ условий получения твёрдых растворов, изопериодных подложкам InAs и GaSb, методом жидкофазной эпитаксии // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31, № 4. С. 410–415.
10. Литвак А. М., Чарыков Н. А. Термодинамический анализ условий получения твёрдых растворов, изопериодных подложкам InAs и GaSb, методом жидкофазной эпитаксии // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 9. С. 2331–2335.
11. Баранов А. Н., Гусейнов А. А., Литвак А. М., Попов А. А., Чарыков Н. А., Шерстнев В. В., Яковлев Ю. П. Получение твёрдых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, изопериодных к CaSb, вблизи границы области несмешиваемости // Письма в Журн. техн. физики. 1990. Т. 16, № 5. С. 33–36.
12. Stringfellow G. B. Calculation of energy band gaps in quaternary III-IV alloys // J. Electron. Mat. 1981. Vol. 10, N 5. P. 919–936.
13. Stringfellow G. B. Miscibility gaps in quaternary III-V alloys // J. Cryst. Growth. 1982. Vol. 58. P. 194–202.
14. Литвак А. М., Чарыков Н. А. Расчёт избыточных термодинамических функций в расплавах A^3B^5 компонентов и A^3B^5 твёрдых растворов изовалентного замещения // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35, № 12. С. 3059–3062.
15. Литвак А. М., Чарыков Н. А. Новый термодинамический метод расчёта фазовых равновесий расплав — твёрдое тело // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 9. С. 2331–2337.
16. Гаркушин И. К., Люстрицкая Д. В., Агафонов И. А. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов двухкомпонентных систем с участием n -декана и n -ундекана. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 118 с.

References

1. Liustritskaia D. V., Garkushin I. K. Issledovaniia dvukhkompontnykh sistem n -undekan— n -eikozan i n -undekan— n -dokozan [Research of two-component systems of n -undecane—eicosane n -undecane and n -dodecane]. *Izv. vuzov. Ser. Khimiia i khim. tekhnologiiia* [Proceedings of the universities. Ser. "Chemistry and Chemical Engineering Technology"], 2007, no. 10, pp. 123–125. (In Russian)
2. Batalin O. Iu., Brusilovskii A. I., Zakharov M. Iu. *Fazovye ravnovesiia v sistemakh prirodnnykh uglevodorodov* [Phase equilibria in natural hydrocarbon systems]. Moscow, Nedra Publ., 1992. 272 p. (In Russian)
3. Suntsov Iu. K., Vlasov M. V. Izobary temperatur kipeniia i izotermiy izbytochnykh termodinamicheskikh funktsii rastvorov izobutanol—alkilketony [Isobars and isotherms of boiling excess of thermodynamic functions isobutanol—alkyl ketones solutions]. *Zhurn. fiz. khimii*. [Rus. J. Phys. Chem. (A)], 2013, vol. 87, no. 7, pp. 1186–1190. (In Russian)
4. Boitsova A. A., Kondrasheva N. K., Vasil'ev V. V. Importozameshchaiushchie tekhnologii dlia polucheniia malosernistogo koksa [Import-substituting technology to produce low-sulfur coke]. *Math Designer*, 2016, no. 1, pp. 13–17. (In Russian)
5. Pitzer K. S. Theoretical pre-exponential factors for twelve bimolecular reactions. *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, no. 2, pp. 268–277.

6. Pitzer K. S., Kim J. J. Thermodynamics of electrolytes. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, vol. 96, no. 18, pp. 5701–5707.
7. Filippov V. K., Charykov N. A., Rumiantsev A. V. Raschet fazovykh ravnovesii rastvor — tverdoe telo v trekhkomponentnykh vodno-solevykh sistemakh [Calculation of phase equilibrium solution — solid in the three-component water-salt systems]. *Dokl. AN SSSR.*, 1983, vol. 273, no. 2, pp. 393–396. (In Russian)
8. Charykova M. V., Charykov N. A. *Termodinamicheskoe modelirovanie protsessov evaporitovoi sedimentatsii* [Thermodynamic modeling of evaporite sedimentation]. St. Petersburg, Nauka Publ., 2003. (In Russian)
9. Charykov N. A., Litvak A. M., Mikhailova M. P., Moiseev K. D., Yakovlev Yu. P. Tverdyi rastvor $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-y-z}$: novyi material infrakrasnoi optoelektroniki. I. Termodinamicheskii analiz uslovii polucheniia tverdykh rastvorov, izoperiodnykh podlozhkam InAs i GaSb, metodom zhidkofaznoi epitaksii [An $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_z\text{P}_{1-y-z}$ solid solution: new material for infrared optoelectronics. I. Thermodynamical analysis of the conditions of LPE synthesis of the solid solutions lattice-matched to InAs and GaSb substrates]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Semiconductor Physics and Technology], 1997, vol. 31, no. 4, pp. 410–415. (In Russian)
10. Litvak A. M., Charykov N. A. Termodinamicheskii analiz uslovii polucheniia tverdykh rastvorov, izoperiodnykh podlozhkam InAs i GaSb, metodom zhidkofaznoi epitaksii [Thermodynamic analysis of the conditions for obtaining solid solutions isoperiod InAs substrates and the GaSb, liquid-phase epitaxy]. *Zhurn. fiz. khimii*. [Rus. J. Phys. Chem. (A)], 1990, vol. 64, no. 9, pp. 2331–2335. (In Russian)
11. Baranov A. N., Guseinov A. A., Litvak A. M., Popov A. A., Charykov N. A., Sherstnev V. V., Iakovlev Iu. P. Poluchenie tverdykh rastvorov $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, izoperiodnykh k CaSb, vblizi granitsy oblasti nesmeshivaemosti [The preparation of solid solutions $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, isoperiod to CaSb, near the border region of immiscibility]. *Pisma v Zhurn. tekhnicheskoi fiziki*. [Thechnical Physics Letters], 1990, vol. 16, no. 5, pp. 33–36. (In Russian)
12. Stringfellow G. B. Calculation of energy band gaps in quaternary III-IV alloys. *J. Electron. Mat.*, 1981, vol. 10, no. 5, pp. 919–936.
13. Stringfellow G. B. Miscibility gaps in quaternary III-V alloys. *J. Cryst. Growth.*, 1982, vol. 58, pp. 194–202.
14. Litvak A. M., Charykov N. A., Litvak A. M., Charykov N. A. Raschet izbytochnykh termodinamicheskikh funktsii v rasplavakh A^3 , V^5 komponentov i A^3V^5 tverdykh rastvorov izovalentnogo zameshcheniia [Calculation of excess thermodynamic functions melts A^3 , B^5 components and solid solutions of A^3B^5 isovalent substitution]. *Zhurn. neorgan. khimii*. [Rus. J. Inorgan. Chem.], 1990, vol. 35, no. 12, pp. 3059–3062. (In Russian)
15. Litvak A. M., Charykov N. A. Novyi termodinamicheskii metod rascheta fazovykh ravnovesii rastvor — tverdoe telo [The new method of calculating the thermodynamic phase equilibrium melt—solid]. *Zhurn. fiz. khimii*. [Rus. J. Phys. Chem. (A)], 1990, vol. 64, no. 9, pp. 2331–2337. (In Russian)
16. Garkushin I. K., Liustritskaia D. V., Agafonov I. A. Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovanie riadov dvukhkomponentnykh sistem s uchastiem n -dekana i n -undekana [Analysis, prediction and experimental study of the series of two-component systems with n -decane and n -undecane]. Ekaterinburg, UrO RAN, 2008. 118 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 4 июня 2016 г.

Контактная информация

Бойцова Александра Александровна — аспирантка; e-mail: cadaga@mail.ru

Кондрашева Наталья Константиновна — доктор технических наук, заведующая кафедрой;
e-mail: natalia_kondrasheva@mail.ru

Чарыков Николай Александрович — доктор химических наук, профессор;
e-mail: ncharykov@yandex.ru

Boytsova Alexandra Alexandrovna — post graduate student; e-mail: cadaga@mail.ru

Kondrasheva Natalya Konstantinovna — Doctor of Engineering Sciences;

e-mail: natalia_kondrasheva@mail.ru

Tcharykov Nikolai Alexandrovich — Doctor of Chemistry, Professor; e-mail: ncharykov@yandex.ru